

УДК 553.494

## ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАНОВОГО СЫРЬЯ В РОССИИ\*

Садыхов Г.Б., д.т.н., заведующий лабораторией проблем металлургии комплексных руд  
им. академика И.П. Бардина (sadykhov@imet.ac.ru)

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН  
(119991, Россия, Москва, Ленинский пр. 49)

**Аннотация.** Приводится детальный анализ результатов исследований по использованию различных видов титанового сырья из месторождений России: коренные (титаномагнетитовые, ильменит-титаномагнетитовые), метаморфизованные (погребенные лейкоксеновые и ильменит-лейкоксеновые песчаники) и комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи. Все месторождения титана в России отличаются низким качеством руды, не отвечающим по технологическим свойствам требованиям производства пигментного  $TiO_2$  и металлического титана. В коренных месторождениях основными составляющими являются титаномагнетиты, содержащие от 3 до 17 %  $TiO_2$ . Ильменит находится в подчиненном положении. Лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения отличаются высоким содержанием титана (около 10 %  $TiO_2$ ), но при их обогащении известными методами получают низкокачественные высококремнистые лейкоксеновые концентраты, содержащие 40 – 50 %  $TiO_2$ , с существенными потерями титана. Пижемские ильменит-лейкоксеновые песчаники содержат 3 – 10 %  $TiO_2$ . Основными титансодержащими фазами являются псевдорутил  $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$  и лейкоксен. Цементирующей связкой зерен в песчаниках является сидерит с магнитными свойствами, что сильно снижает степень раскрытия минералов при дроблении и ухудшает условия обогащения руды в целом. Ильменитоносные россыпи состоят из мелкозернистого вкрапленного ильменита и труднообогатимы. Комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи заражены хромом и другими нежелательными примесями, что не позволяет существующими методами обогащения получить кондиционный ильменитовый концентрат. Обсуждаются основные проблемы использования труднообогатимых титановых руд всех вышеуказанных типов месторождений и научно-обоснованные пути их решения, которые направлены на получение качественного сырья для производства металлического титана и пигментного  $TiO_2$  с одновременным извлечением других ценных составляющих. Особое внимание уделено исследованиям по использованию массового комплексного сырья – титаномагнетитов, которые выделены в три поэтапных направления, продолжающихся в течение примерно 200 лет – с начала XIX века по настоящее время.

**Ключевые слова:** труднообогатимое титановое сырье, титаномагнетитовые руды, лейкоксеновые песчаники Ярегского месторождения, ильменит-лейкоксеновые песчаники Пижемского месторождения, циркон-рутил-ильменитовые россыпи, ванадиевый чугунок, гранулированный чугунок, ванадиевый шлак, титановый шлак, искусственный рутил, доменная плавка, электроплавка, восстановительный обжиг, окислительный обжиг шлака, селективное извлечение ванадия, магнитная сепарация, автоклавное выщелачивание.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-178-194

### ВВЕДЕНИЕ

Основным потребителем титанового сырья (около 90 %) является производство пигментного диоксида титана. На долю производства металлического титана приходится около 5 – 7 %, остальное сырье используется для производства ферротитана и изготовления обмазки сварочных электродов. Мировые мощности пигментного  $TiO_2$  составляют примерно 7,5 млн т в год. В России производство пигментного  $TiO_2$  практически отсутствует.

Россия располагает крупными месторождениями титанового сырья [1]. По объему разведанных запасов она занимает ведущее место в мире. Около 55 % утвержденных запасов приходится на коренные месторождения, 40 % – на метаморфизованные, остальное – на россыпные. Коренные месторождения представлены в основном титаномагнетитовыми (Чинейское,

Пудожгорское, Подлысанское месторождения и др.) и ильменит-титаномагнетитовыми (Медведевское, Копанское, Кручининское, Куранахское месторождения и др.) рудными типами [1, 2]. Типичными представителями метаморфизованных титановых месторождений в России являются погребенные лейкоксеновые песчаники Ярегского и ильменит-лейкоксеновые песчаники Пижемского месторождений. К третьей группе относятся ильменитоносные (Тулунское, Николаевское месторождения) и комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи в Европейской части России (Центральное, Лукояновское, Бешпагирское месторождения) и в Западной Сибири (Туганское, Георгиевское, Тарское и Ордынское месторождения). Однако руды почти всех титановых месторождений России по технологическим свойствам не отвечают требованиям производства пигментного  $TiO_2$  и металлического титана, поэтому лакокрасочная промышленность страны, а также крупное предприятие Березниковский ТМК работают на импортном сырье.

\* Работа выполнена по государственному заданию № 075-00746-19-00.

## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ

### ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

В коренных титановых месторождениях основным рудным минералом является титаномагнетит, содержащий от 3 до 17 %  $TiO_2$  [1, 2]. Ильменит в таких рудах в основном находится в подчиненном положении, либо практически отсутствует. Поэтому для разработки коренных месторождений на первый план выдвигается решение проблемы использования основных составляющих руд – титаномагнетитов, особенно с высоким содержанием титана.

Исследования по переработке титаномагнетитов продолжаются около двух веков, но проблема их использования в качестве массового комплексного сырья до сих пор не решена. Эти исследования поэтапно можно разделить на три направления:

- первое – с начала XIX в. и до 20-х годов XX в.;
- второе – со второй половины 20-х годов XX в. до настоящего времени;
- третье – с начала 50-х годов XX в. до настоящего времени.

## ПЕРВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

### ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

Первое направление характеризуется использованием титаномагнетитов в небольшом объеме как сырья для производства чугуна в доменных печах [2]. Впервые переработка титаномагнетитовых руд начата в первой половине XIX в. из месторождения Сэнфорд Лейк в США и в Швеции из месторождения Таберг, а в конце XIX в. из месторождения Айрон-Маунтин в США. Было отмечено, что при доменной плавке, наряду с восстановлением железа, получает развитие процесс восстановления  $TiO_2$  до низших оксидов, что повышает тугоплавкость шлаков, снижает их текучесть в области температур доменной плавки и затрудняет ликвацию металлической и шлаковой фаз. В результате снижается эффективность выплавки чугуна. Поэтому титаномагнетиты добавляли в небольшом количестве в доменную шихту на основе чистого железорудного сырья, чтобы шлаки были низкотитанистыми и не затрудняли процесс плавки.

В России в 1897 г. на Видлицком заводе, спроектированном русским металлургом В.Н. Липиным, проводились плавки низкотитанистого (4 – 5 %  $TiO_2$ ) титаномагнетитового концентрата из месторождения Валимяки [2, 3]. В результате опытных и промышленных испытаний было установлено, что плавка в доменных печах титаномагнетитовых руд хотя и возможна, но при содержании в шлаке более 8 – 10 %  $TiO_2$  вызывает значительные затруднения в работе доменной печи. Тогда была освоена лишь доменная плавка титаномагнетитов на шлаках, содержащих 2 – 8 %  $TiO_2$ .

## ВТОРОЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

### ТИТАНОМАГНЕТИТОВ

Второе направление объединяет исследования по использованию титаномагнетитов для извлечения железа и ванадия [2, 4 – 6]. За рубежом велись исследования в разных направлениях, включающих электроплавку титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, гидрометаллургическое извлечение из них ванадия по схеме «окислительный обжиг с щелочными добавками – водное выщелачивание», обогащение руд с получением ильменитового и титаномагнетитового концентратов и др.

Систематические исследования в этом направлении в России были начаты в 1928 – 1929 гг. Это было связано с острой необходимостью развития тяжелой промышленности в стране, что потребовало создания крупных мощностей по производству качественной стали, легированной ванадием. Для решения этой проблемы в начале 30-х годов XX в. по указу правительства СССР был организован «Титаномагнетитовый трест», который должен был координировать исследования, в частности по доменной плавке титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, и строительство в кратчайший срок крупного ванадиевого завода на Урале. Исследования по доменной плавке титаномагнетитов проводились в двух направлениях под руководством академиков Э.В. Брицке (рис. 1) и М.А. Павлова (рис. 2) [5, 6].

За одно десятилетие было проведено семь заводских опытных плавков кусинских и первоуральских титаномагнетитов, большое количество лабораторных исследований, направленных на изучение процессов плавки и свойств титанистых шлаков, а также впервые была освоена промышленная плавка титаномагнетитов на титанистых шлаках, содержащих до 10 – 15 %  $TiO_2$ .

В результате исследований по доменной плавке высокотитанистых шихт академиком Э.В. Брицке в Институте прикладной минералогии и металлургии (позже



Рис. 1 Эргард Викторovich Брицке (1877 – 1953)

Fig. 1 Ergard Viktorovich Britske (1877 – 1953)



Рис. 2. Михаил Александрович Павлов (1863 – 1958)

Fig. 2. Mikhail Alexandrovich Pavlov (1863 – 1958)



Рис. 3. Иван Павлович Бардин (1883 – 1960)

Fig. 3. Ivan Pavlovich Bardin (1883 – 1960)

ВИМС) было предложено применение щелочных соединений для улучшения свойств высокотитанистых силикатных шлаков. В 1931 г. была проведена опытная доменная плавка титаномагнетитовых руд на Верхне-Туринском металлургическом заводе с применением щелочных соединений [5 – 7].

На основе полученных данных в 1932 г. под руководством академика Э.В. Брицке на Нижне-Тагильском металлургическом заводе были проведены промышленные испытания по плавке высокотитанистых титаномагнетитовых руд Кусинского месторождения (52,78 % Fe<sub>общ</sub>, 12,61 % TiO<sub>2</sub>, 0,55 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 3,70 % SiO<sub>2</sub>) и передел полученного ванадиевого чугуна в основных мартеновских печах для получения ванадиевых шлаков по технологии, разработанной советскими учеными Лурье И.Л. (Институт прикладной минералогии и металлургии) и Ходыко А.Д. (Ленинградский Институт металлов) [5 – 7]. Исследования по извлечению ванадия из шлаков с получением ванадата кальция и пентаоксида ванадия, а также по получению феррованадия из ванадата кальция силикотермическим методом проводились в Институте «Гиредмет» под руководством проф. Соболева М.Н. [5].

В 1933 г. был разработан способ доменной плавки титаномагнетитов с использованием в шихте щелочесодержащих горных пород: нефелинового сиенита, миаскита, эгирина и других, в которых щелочные оксиды находятся в нелетучем состоянии в составе алюмосиликатов (способ Э.В. Брицке, К.Х., Тагирова и И.В. Шманенкова) [8, 9].

Для решения основных научно-технических проблем, имеющих народнохозяйственное значение в области металлургии, 29 октября 1938 г. по инициативе И.П. Бардина был создан Институт металлургии (ИМЕТ) АН СССР [10]. С 1938 до 1960 г. директором ИМЕТ АН СССР являлся академик И.П. Бардин (рис. 3). Академик Э.В. Брицке был назначен руководителем отдела физико-химических исследований, а академик А.М. Павлов – руководителем отдела черной

металлургии. В это время кандидат технических наук Тагиров Х.К. зачислен в докторантуру Института металлургии.

В 1939 г. разработанный акад. Э.В. Брицке способ плавки титаномагнетитов с добавкой щелочных горных пород был проверен в большом промышленном масштабе в доменной печи № 3 с полезным объемом 257 м<sup>3</sup> на Чусовском металлургическом заводе [9]. Полученный ванадиевый чугун имел следующий состав, %: 0,27 – 0,50 Mn; 0,57 – 0,64 V; 0,03 – 0,07 S. Титанистые шлаки содержали, %: 15,1 – 21,9 TiO<sub>2</sub>; 25,3 – 28,3 SiO<sub>2</sub>; 15,1 – 18,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 26,2 – 31,5 CaO; 1,3 – 2,4 FeO; 1,7 – 2,3 Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O. За эти работы в 1942 г. академику Брицке Э.В. была присуждена Сталинская премия первой степени.

Чугун перерабатывали в мартеновских печах на сталь с попутным получением ванадиевого шлака. Исследования велись под руководством академика И.П. Бардина и чл.-корр. АН СССР А.М. Самарина. Заводские испытания проводил д.т.н. А.Ю. Поляков. По результатам работ в 1953 г. был выпущен сборник «Комплексное использование пудожгорских титаномагнетитов», а в 1953 г. работа «Новая технология передела ванадистых чугунов» была отмечена премией Президиума АН СССР (Самарин А.М., Поляков А.Ю.). Мартеновские ванадиевые шлаки подвергали химической переработке с получением ванадата кальция и пентаоксида ванадия для производства феррованадия при активном участии А.Ю. Полякова. Результаты этих работ были обобщены в монографии Полякова А.Ю. «Основы металлургии ванадия» (1959 г.) [11].

В 1941 г. правительством СССР были выделены значительные средства для реконструкции Чусовского завода. В 1942 г. по решению Государственного Комитета Обороны для плавки титаномагнетитов приступили к сооружению большой доменной печи объемом 600 м<sup>3</sup>, которую в 1943 г. принимала правительственная комиссия во главе с академиком И.П. Бардиным. К началу 1945 г. выплавка ванадиевого чугуна на Чусовском

заводе по сравнению с 1940 г. выросла в три раза [12]. За эти работы академику И.П. Бардину в 1942 г. была присуждена Сталинская премия первой степени, а в 1945 г. за выдающиеся заслуги в развитии металлургии в стране – звание Героя Социалистического труда.

В 50-х годах открытие низкотитанистых (2 – 4 %  $TiO_2$ ) титаномагнетитов Качканарского месторождения отодвинуло практику использования высокотитанистых титаномагнетитов в доменных печах для выплавки ванадиевого чугуна. В 1960 – 1970 гг. на Нижне-Тагильском металлургическом заводе была освоена выплавка ванадиевого чугуна из титаномагнетитов Гусевогорского (Качканарской группы) месторождения [13 – 15].

В 1973 г. ГНИИиПИ металлургической промышленности «Гипросталь» утвердил проектное задание на переработку ванадийсодержащих шлаков на базе гидрометаллургического цеха Новотульского металлургического завода. В 1974 г. в этом цеху под руководством А.И. Манохина и Н.П. Лякишева была реализована разработанная в ЦНИИЧермет д.т.н. Н.П. Слотвинским-Сидак известково-сернокислотная технология извлечения ванадия из конвертерных шлаков [16]. В 1976 г. за промышленную реализацию данной технологии им присуждена Ленинская премия.

Технологические разработки по доменной плавке титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, по конвертерному переделу ванадиевого чугуна с получением качественного ванадиевого шлака и стали, а так же по переработке ванадиевых шлаков с извлечением ванадия в дальнейшем были усовершенствованы в Уральских научно-исследовательских институтах работами академиков Ватолина Н.А., Смирнова Л.А., Леонтьева Л.И., профессоров Шаврина С.В., Фотиева А.А. и других российских ученых [17 – 25].

Одновременно интенсивные исследования по использованию высокотитанистых титаномагнетитов для производства ванадиевого чугуна проводились за рубежом с применением электроплавки [19, 26 – 28]. По этому способу в 1965 – 1968 гг. компаниями Highveld в Витбанке (ЮАР) на базе титаномагнетитовых руд Бушвельдского комплекса [26, 27] и New Zealand Steel (Новая Зеландия) на основе использования титаномагнетитовых концентратов из прибрежных песков [28] были созданы крупные предприятия по выплавке ванадиевого чугуна и его продувки с получением ванадиевого шлака. В этих технологиях титаномагнетитовый концентрат подвергается предварительному восстановительному обжигу во вращающихся печах, затем флюсовой плавке в руднотермических электропечах. При этом извлечение ванадия в чугун составляет 82 – 84 %.

В 70-х годах XX в. в Китае была освоена доменная плавка высокотитанистых титаномагнетитов и построены крупные металлургические комбинаты по производству ванадия [19]. Первым и самым крупным из них является металлургический комбинат Паньчжихуа, который в 2006 г. произвел около 7,5 млн т стали

и 20,5 тыс. т ванадия. Содержание  $TiO_2$  в отвальных шлаках составляет 22 – 24 %. Однако при этом извлечение ванадия достаточно низкое и не превышает 70 – 75 % [19].

В течение последних 30 лет в Китае производство ванадия из титаномагнетитов с применением доменной плавки интенсивно развивалось. Согласно данным TTP Squared [29], в 2014 г. производство ванадия в мире достигло 91 тыс. т, а в 2016 г. составило 73 тыс. т, из которого около 55,3 % приходится на Китай, 21,0 % – на Россию и 15,8 % – на ЮАР.

Из титаномагнетитов производится примерно 90 % ванадия, из них 71 % пирометаллургическими способами, остальное – гидрометаллургическим способом по схеме «окислительный обжиг концентрата с добавками соды – водное выщелачивание спека». Более 90 % производимого ванадия используется для легирования стали, 5 % – для производства титановых сплавов, 4 % – в химической промышленности и 1 % – в производстве ванадиевых аккумуляторов [29].

Для достижения максимального извлечения ванадия в чугун (от 70 до 80 – 84 %) доменная плавка и электроплавка высокотитанистых титаномагнетитов осуществляются с применением большого количества флюсовых добавок – известняка, доломита и кварцевого песка. Это приводит к существенному снижению содержания титана в шлаке и распределению его между различными фазами, что делает титан трудно извлекаемым. Поэтому все эти промышленные способы переработки титаномагнетитов не предусматривают извлечение титана и он безвозвратно теряется с отвальными шлаками. Только на металлургическом комбинате Паньчжихуа 600 – 700 тыс. т  $TiO_2$  в год отправляют в отвалы в составе шлака ( $\geq 3$  млн т). В ЮАР в отвалах Витбанка накоплено около 50 млн т титанистых шлаков, содержащих до 32 %  $TiO_2$ . Согласно проекту компании Nyanza Light Metals, шлаковые отвалы Витбанка могут обеспечить сырьем новое создаваемое производство пигментного  $TiO_2$  мощностью 50 тыс. т в год в течение 200 лет [30].

### **ТРЕТЬЕ НАПРАВЛЕНИЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТИТАНОМАГНЕТИТОВ**

В СССР в пятидесятые годы XX в. в связи с интенсивным развитием авиакосмической отрасли и химической промышленности проблема титанового сырья становится особенно актуальной. За рубежом она была решена на основе использования рутиловых и ильменитовых концентратов. К этому времени были открыты россыпные месторождения титана в европейской части России, но руды этих месторождений оказались низкокачественными.

В связи с этим в России основное усилие было направлено на решение проблемы титанового сырья на основе комплексного использования титаномагнетитов.

В 1950 г. под руководством академика Э.В. Брицке в Институте металлургии им. А.А. Байкова АН СССР были проведены исследования по разработке промышленной технологии электроплавки высокотитанистых титаномагнетитовых руд Пудожгорского месторождения [31]. Промышленные испытания проводились на Кузнецком металлургическом комбинате им. И.В. Сталина. Извлечение ванадия из пудожгорского ванадиевого чугуна проводилось на Чусовском металлургическом заводе. Лабораторные испытания по химической переработке титановых шлаков были проведены в ГИПИ-4 (Государственный научно-исследовательский и проектный институт лакокрасочной промышленности) и ВИМСе.

В 1953 г. в ИМЕТ АН СССР была организована лаборатория № 1 под кодовым названием «Сырьё» [31], которая впоследствии получила название «Лаборатория проблем металлургии комплексных руд». Руководителем лаборатории был назначен академик Э.В. Брицке, а в 1954 г. – д.т.н. К.Х. Тагиров. (рис. 4). С этого момента в лаборатории были начаты систематические исследования по электроплавке руд различных месторождений с получением высокотитанистых шлаков и чугуна. В 1957 г. после смерти Х.К. Тагирова заведующим лаборатории стал В.А. Резниченко и начатые исследования продолжались под его руководством.

В 1964 – 1965 гг. в Институте металлургии им. А.А. Байкова были проведены опытно-промышленные испытания двухстадийной плавки ильменитовых концентратов и крупненнне лабораторные испытания бесфлюсовой плавки титаномагнетитовых концентратов на высокопроцентный титановый шлак [32]. Эти исследования показали высокие технико-экономические показатели двухстадийной плавки по схеме «вращающаяся печь – электропечь».

В дальнейших исследованиях по этой схеме была выполнена металлургическая оценка титаномагнетитовых концентратов почти всех месторождений России [2, 32 – 34]. Изучение вскрываемости в серной кис-

лоте и других технологических свойств полученных титановых шлаков проводили в Челябинском филиале Государственного института минеральных пигментов. Исследования показали, что замена ильменитовых концентратов титановыми шлаками имеет важные преимущества. В связи с незначительным содержанием железа в шлаке сокращается удельный расход серной кислоты, исключаются стадии восстановления и кристаллизации железного купороса и в целом упрощается технологическая схема.

Однако титановые шлаки, полученные из титаномагнетитовых концентратов, из-за высокого содержания примесных компонентов, особенно хромоформных (оксидов хрома, ванадия и марганца), и низкого содержания  $TiO_2$  ( $\leq 60\%$ ) не соответствовали требованиям производства пигментного диоксида титана. Помимо этого, при бесфлюсовой плавке титаномагнетитовых концентратов извлечение ванадия в чугун резко снижается (с 80 – 84 до 60 – 65 %), что существенно ухудшает технико-экономические показатели процесса. Для устранения указанных недостатков и решения проблемы использования титаномагнетитов как комплексного железо-титан-ванадиевого сырья требовалась разработка нового подхода, который позволил бы извлекать ванадий из титанистого шлака и получать высокотитановый продукт с высокими технико-экономическими показателями.

В связи с этим в начале 90-х годов в ИМЕТ РАН были начаты многосторонние лабораторные исследования на титаномагнетитовых концентратах разных месторождений России (Хибинское, Чинейское, Куранахское, Большой Сейим, Халактырское, Кокшаровское, Рейдовское и др.), химические составы которых представлены в табл. 1 [35 – 42].

Титаномагнетитовые концентраты подвергали плавке по двухстадийной схеме: восстановительный обжиг концентрата, затем его разделительная плавка с получением металлического продукта, содержащего 0,2 – 0,3 % V, и титанованадиевого шлака, содержащего от 2 до 8 %  $V_2O_5$ . Было изучено распределение ванадия между металлической и шлаковой фазами в зависимости от состава титаномагнетитового концентрата. Исследованы фазовый состав шлаков, межфазное распределение титана, ванадия и других элементов в шлаках, процессы окислительного обжига шлаков с целью перевода ванадия в растворимую форму для последующего селективного его извлечения, автоклавная обработка титансодержащих остатков (после извлечения ванадия) растворами серной и соляной кислот для получения богатых по титану продуктов – синтетического рутила и синтетического анатаза. Было показано, что поведение ванадия при окислительном обжиге определяется фазовым составом шлака и распределением ванадия между этими фазами. Установлены температурные области разрушения ванадийсодержащих фаз с переходом ванадия в растворимую форму при окислительном об-



Рис. 4. Фото 1954 г.: в центре д.т.н. Керим Хасанович Тагиров (1905 – 1956), справа к.т.н. Владлен Алексеевич Резниченко (1924 – 2010)

Fig. 4. Photo, 1954: in the center Kerim Khasanovich Tagirov (Dr. Sci. (Eng.)) (1905 – 1956), on the right Vladlen Alekseevich Reznichenko (Cand. Sci. (Eng.)) (1924 – 2010)

## Химические составы титаномагнетитовых концентратов различных месторождений России

Table 1. Chemical compositions of titanomagnetite concentrates of various Russian deposits

Компонент	Содержание компонентов, %						
	Сибирь – зона БАМ			Дальний Восток			Кольский полуостров
	Большой Сейим	Куранахское	Чинейское	Халактырское	Кокша-ровское	Рейдовское	Хибинское
Fe <sub>общ</sub>	64,50	62,50	55,21	57,00	60,80	59,60	57,90
FeO	28,10	31,76	27,38	32,70	24,91	32,80	37,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	61,30	54,17	48,45	44,60	59,18	48,70	41,13
TiO <sub>2</sub>	3,00	7,45	13,08	10,30	8,30	10,10	16,90
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,89	1,05	1,34	0,65	0,52	0,45	0,49
SiO <sub>2</sub>	2,12	0,24	2,38	2,63	3,17	3,22	1,61
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,60	3,00	4,49	3,25	0,71	0,85	0,32
MgO	1,08	0,74	2,07	4,10	1,05	1,74	0,31
CaO	0,35	0,08	0,31	0,19	1,90	0,90	0,20
MnO	0,04	0,25	0,06	0,42	0,25	0,70	1,42
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,01	0,51	0,03	0,22	0,07	н.о.	0,03
(K,Na) <sub>2</sub> O	0,40	0,43	0,36	0,53	н.о.	0,46	0,25
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,20	0,10
S	0,090	0,002	0,060	0,012	0,010	н.о.	0,030
Итого	100,00	99,69	100,02	99,62	100,09	100,12	100,20

жиге шлаков. В результате разработан новый процесс извлечения ванадия из титановых шлаков с высокими показателями.

Исследовано поведение шлаковых фаз при автоклавном выщелачивании с использованием растворов соляной и серной кислот. Разработаны новые процессы получения синтетического рутила, содержащего более 90 % TiO<sub>2</sub>, и синтетического анатаза. Первый представляет собой высококачественное сырье для производства титана и пигментного диоксида титана хлорным способом, второй – универсальное титановое сырье как для сернокислотного производства пигментного диоксида, так и для производства тетраоксида титана.

В результате этих исследований титанованадиевые шлаки по технологическим свойствам были разделены на три группы: аносвитовые, аносвит-шпинелидные и шпинелидные. Для каждой группы шлака определены оптимальные условия селективного извлечения ванадия и получения богатого титанового сырья.

Выполненные исследования позволили оценить высокотитанистые титаномагнетиты по новому принципу, что очень важно для предварительного определения качества и технологических свойств титаномагнетитового концентрата для металлургической переработки его в качестве комплексного железо-титан-ванадиевого сырья с высокими технико-экономическими показате-

лями. Научные основы этих разработок в 2000 г. были удостоены Государственной премии России.

В дальнейших исследованиях основной задачей было снижение энергетических затрат при комплексной переработке титаномагнетитов. В 2007 г. в ИМЕТ РАН совместно с Компанией «Ариком» (нынешняя «Петропавловск-Черная металлургия») начаты исследования по разработке новой технологии одностадийного высокотемпературного восстановительного обжига титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения с получением гранулированного ванадиевого чугуна и титанованадиевого шлака, пригодного для дальнейшего селективного извлечения ванадия по схеме «окислительный обжиг – слабокислотное выщелачивание» [42 – 46]. Восстановительный обжиг концентрата проводили на угольной подложке по технологии ITmk3, разработанной японской компанией Kobe Steel [47, 48]. Актуальность этого направления была обоснована ведущей международной компанией НАТСН в Канаде. Исследования при тесном сотрудничестве с японскими специалистами продолжались до 2012 г.

Сущность разработанной технологии заключается в том, что окатыши или брикеты титаномагнетитового концентрата с твердым восстановителем подвергаются твердофазной металлургии в печи с вращаю-

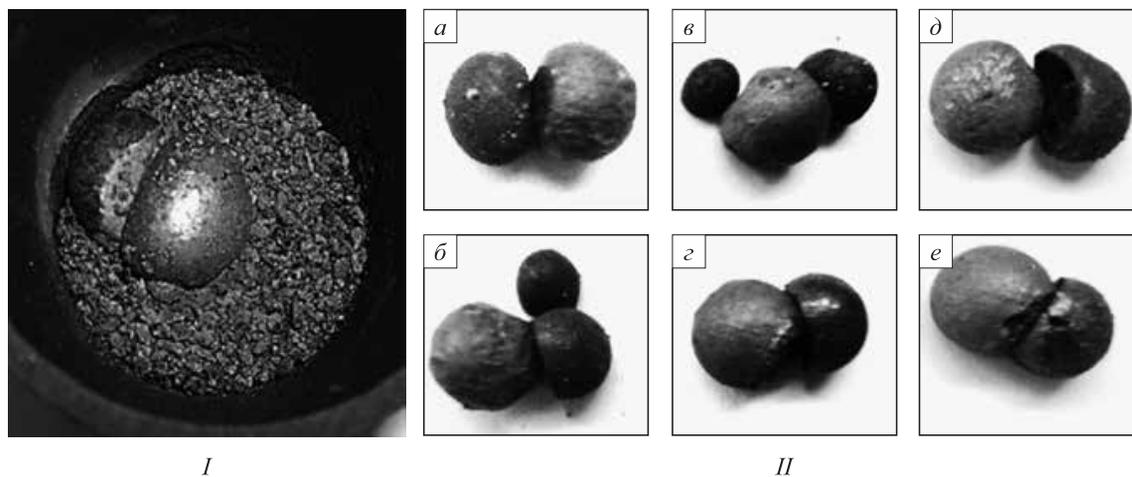


Рис. 5. Общий вид продуктов восстановительного обжига (I, II) титаномagnetитового концентрата при различном расходе твердого восстановителя (19 % (a – z) и 20 % (д, e)) и при разных температурах, °C: a – 1390; б – 1410; в, д – 1425; з, e – 1450. Светло-серые гранулы – металл; темно-серые – шлак

Fig. 5. General view of the products of reduction roasting (I, II) of titanomagnetite concentrate at different consumption of solid reducing agent (19 % (a – z) and 20 % (д, e)) and at different temperatures: a – 1390; б – 1410; в, д – 1425; з, e – 1450 °C. Light gray granules – metal, dark gray granules – slag

щимся подом при повышении температуры с 1000 до 1350 – 1550 °C в течение около 10 мин (без дополнительной выдержки), при которой одновременно с завершением процесса восстановления возникает коагуляция металлических частиц с образованием монолитных чугуновых гранул и титанового шлака. В этих условиях происходит практически полное разделение металлической и шлаковой фаз в виде гранул (рис. 5. I). На рис. (рис. 5. II) представлен общий вид гранул металла и шлака после восстановительного обжига окатышей титаномagnetитового концентрата на угольной подложке при разных температурах в области 1390 – 1450 °C. Из-за небольшой продолжительности процесса существенно уменьшаются энергетические расходы.

В результате установлено (рис. 6), что при осуществлении металлизации концентрата в области низких температур (1390 – 1425 °C) 65 – 70 % ванадия концентрируется в титанованадиевом шлаке, а 30 – 35 % переходит в металл. В этих условиях получается низкокремнистый (0,010 – 0,033 % Si) гранулированный ванадиевый чугун, содержащий 0,20 – 0,25 % V, и титанованадиевый шлак, содержащий 4,0 – 4,5 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Низкокремнистый ванадиевый чугун может быть успешно использован для производства качественной легированной стали. Повышение температуры процесса приводит к увеличению степени восстановления ванадия. При 1500 – 1570 °C до 80 – 85 % ванадия переходит в чугун, содержание его в чугуне достигает 0,7 – 0,8 %. Содержание V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> в шлаке снижается до 0,8 – 1,2 %.

Исследован процесс извлечения ванадия из полученных шлаков по схеме «окислительный обжиг – выщелачивание» в области температур 800 – 1200 °C. Установлено, что повышенное содержание FeO

(8,5 – 11 %) в шлаке положительно влияет на извлечение ванадия. Это обусловлено тем, что ванадийсодержащие фазы с повышенным содержанием железа (аносовит и шпинелиды) в окислительных условиях легко разрушаются с высвобождением оксидов ванадия. При низком содержании FeO (5 – 6 %) устойчивость этих фаз возрастает, что отрицательно сказывается на извлечении ванадия (рис. 7). Окисление аносовита  $a[(Fe, Ti, V, Cr, Al)_2O_3 \cdot TiO_2] \cdot b[(Fe, Mg)O \cdot 2TiO_2]$  происходит в области 800 – 1000 °C, а шпинелида – в области 1000 – 1200 °C. Лимитирующей стадией процесса образования растворимых ванадатов является окисление ванадийсодержащего шпинелида алюминия

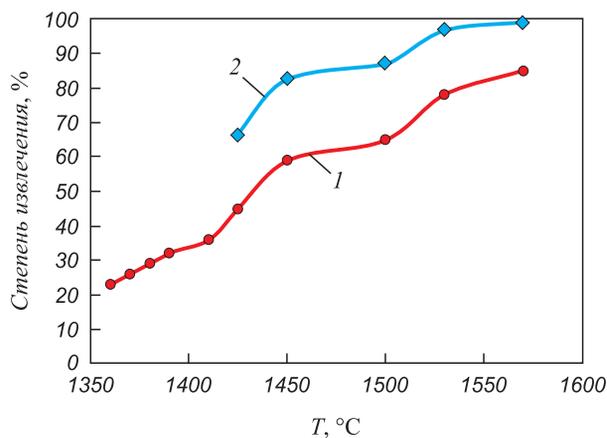


Рис. 6. Влияние температуры металлизации титаномagnetитового концентрата на степень извлечения ванадия (1) и хрома (2) в металлическую фазу

Fig. 6. Influence of metallization temperature of titanomagnetite concentrate on the extraction degree of vanadium (1) and chromium (2) to the metal phase

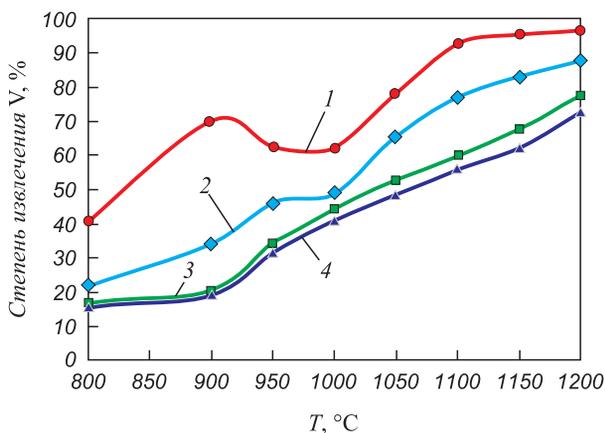


Рис. 7. Температурная зависимость степени извлечения ванадия при окислительном обжиге титанованадиевых шлаков с разным содержанием FeO, %:  
1 – 11,1; 2 – 8,3; 3 – 5,8; 4 – 5,0

Fig. 7. Temperature dependence of extraction degree of vanadium during oxidation roasting of titanium-vanadium slag with different FeO content, %:  
1 – 11.1; 2 – 8.3; 3 – 5.8; 4 – 5.0

(Fe, Mg)(Al, V)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> с разрушением его кристаллической решетки. С уменьшением содержания FeO в шпинелиде этот процесс заметно затрудняется.

Таким образом, при осуществлении восстановительного обжига титаномагнетитовых концентратов по технологии ITmk3, наряду со снижением энергетических затрат, становится возможным регулировать распределение ванадия между чугуном и шлаком путем изменения температуры процесса. Это позволяет при низких температурах получить низкокремнистый ванадиевый чугун, а извлечение ванадия из титанованадиевого шлака обеспечивает полноту его сквозного извлечения из титаномагнетитовых концентратов по сравнению с существующими технологиями выплавки ванадиевого

чугуна в доменных печах и руднотермических электропечах. Помимо этого, в разработанном процессе обеспечивается практически полное извлечение титана из титаномагнетитов в виде качественного сырья.

Проводимые в ИМЕТ РАН с конца XX в. по настоящее время фундаментальные исследования на разных типах титаномагнетитовых концентратов позволили разработать научные основы их эффективного комплексного использования как сырья для производства качественной стали и ванадия, а также для производства титана и пигментного диоксида титана хлорным и серноокислотным способами. Это открывает новые перспективы в освоении титаномагнетитовых месторождений России, обладающих огромными запасами железа, титана и ванадия, что очень важно для развития металлургической и химической промышленности страны.

#### ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ ЛЕЙКОКСЕНОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ ЯРЕГСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Огромные запасы (около 40 %) и высокое содержание титана (8 – 11 % TiO<sub>2</sub>) в ярегских песчаниках делают освоение этого месторождения наиболее актуальным и перспективным. Месторождение залегает на глубине 200 – 250 м. Руды труднодоступны для добычи и труднообогатимы [49]. В 60-х годах XX в. был предложен флотационный метод обогащения песчаников с последующим удалением нефти окислительным обжигом концентрата в области температур 800 – 1000 °С. Получаемый концентрат содержит 45 – 50 % TiO<sub>2</sub> и 40 – 45 % SiO<sub>2</sub> при извлечении титана 75 – 80 % [50]. В концентрате половина кварца находится в зернах лейкоксона, другая половина – в виде самостоятельных зерен. Зерна лейкоксона имеют сагенитовую структуру, в которых рутил находится в тесном срастании с мелкодисперсным кварцем (рис. 8). Из-за высокого содержания

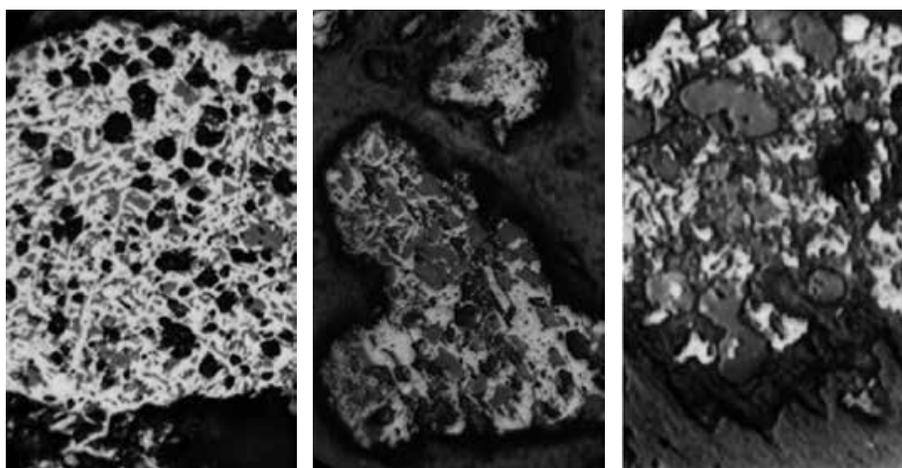


Рис. 8. Микроструктуры зерен лейкоксона Ярегского месторождения: светлое – рутил, серое – кварц

Fig. 8. Microstructures of leucoxene grains of the Yarega deposit: light – rutile, gray – quartz

ния кремнезема концентрат не может быть использован как сырье для производства титанового пигмента и металлического титана.

Для повышения содержания  $TiO_2$  в концентрате по ранее разработанному проекту предлагалось применение автоклавного выщелачивания его едким натром (200 г/л NaOH) при 190–200 °С. При этом содержание  $TiO_2$  в выщелоченном концентрате достигает 80–82 %, но оно может быть повышено до 90 %, если удалить шлам и провести дополнительную кислотную обработку. Высокая стоимость операций обогащения песчаников при низком извлечении титана, а также возникающие при этом экологические вопросы являются главными сдерживающими факторами разработки этого месторождения по описанной схеме.

Одновременно были разработаны и предложены многие технологические решения по использованию лейкоксового концентрата Ярегского месторождения. Интенсивные научно-исследовательские работы проводились в ИМЕТ РАН (под руководством проф. В.А. Резниченко и акад. Ю.В. Цветкова), в УрО ИМЕТ РАН (под руководством акад. Н.А. Ватолина, акад. Л.И. Леонтьева и проф. С.В. Шаврина), в ИХТТ УрО РАН (под руководством акад. Г.П. Швейкина) и в других научных организациях. Из них наиболее интересным и близким к практической реализации является разработанный в УрО ИМЕТ РАН и в Челябинском филиале НИПРОИНС способ высокотемпературного (1300–1350 °С) восстановительного обжига лейкоксового концентрата с целью перевода рутила в легко растворимую в серной кислоте титансодержащую фазу – аносовит ( $Ti_3O_5$ ) [51]. После обжига концентрат предлагается перерабатывать на пигментный диоксид титана сульфатным способом.

Несмотря на многочисленные исследования в различных направлениях, проблема использования лейкоксовых руд Ярегского месторождения в качестве титанового сырья в настоящее время остается нерешенной. Учитывая особую актуальность проблемы, в ИМЕТ РАН с 2001 по 2015 г. проводились многосторонние фундаментальные исследования по обогащению лейкоксовых песчаников Ярегского месторождения [52–57]. Было показано, что получение из лейкоксовых руд качественного титанового сырья с минимальными потерями титана возможно только при выполнении следующих двух основных условий:

- повышение контрастности физических свойств лейкоксона и кварца, необходимое для их эффективного разделения при обогащении;
- глубокое обескременивание лейкоксового концентрата химическими способами.

Для обеспечения первого условия был разработан процесс магнетизирующего обжига черного рудного концентрата с последующей магнитной сепарацией и получением титанового концентрата, содержащего 63–65 %  $TiO_2$  и 25–30 %  $SiO_2$  [53]. Для реализации

второго условия предлагается новый процесс автоклавного выщелачивания титанового концентрата известковым молоком с получением искусственного рутила, содержащего 90–94 %  $TiO_2$  и 1,5–2,5 %  $SiO_2$ , и игольчатого волластонита [54, 55]. Положительное решение этих основных условий позволило разработать принципиально новую, экологически чистую и замкнутую по жидким стокам технологическую схему комплексной переработки нефтеносных лейкоксовых песчаников с получением искусственного рутила, игольчатого волластонита и извлечением редких элементов [56]. Технологическая схема включает следующие основные операции: дробление (разрыхление) нефтеносной руды, предварительное извлечение нефти из руды, гравитационное обогащение очищенной от нефти руды с получением черного лейкоксового концентрата, магнетизирующий обжиг черного лейкоксового концентрата с последующей магнитной сепарацией для удаления из концентрата свободного кварца и глубокое обескременивание титанового концентрата в автоклаве известковым молоком.

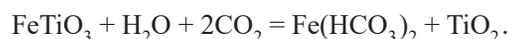
## ИССЛЕДОВАНИЯ ПО ОБОГАЩЕНИЮ

### ИЛЬМЕНИТ-ЛЕЙКОКСОВЫХ ПЕСЧАНИКОВ ПИЖЕМСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

По данным геологоразведки, Пижемское месторождение является крупнейшим титановым месторождением в России. Содержание  $TiO_2$  в песчаниках колеблется от 3 до 10 %. Республика Коми и Компания «РУСТИТАН» на базе Пижемского месторождения планируют строительство инновационного горно-металлургического комплекса по добыче и переработке руды. Песчаники имеют сложный минеральный состав и труднообогатимы. Основными титансодержащими фазами являются псевдорутит  $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$  и лейкоксен, которые образовались в результате выветривания ильменита  $FeTiO_3$ . Побочными продуктами этого процесса являются сидерит  $FeCO_3$ , гетит  $FeO(OH)$  и гематит  $Fe_2O_3$ . В песчаниках присутствуют в значительном количестве глинистые минералы – мусковит и каолинит, в небольшом количестве цирконий в виде циркона, ниобий и редкоземельные металлы [49, 58–60].

В 2019 г. в ИМЕТ РАН совместно с Компанией РУСТИТАН начаты исследования по разработке новой технологии комплексной переработки ильменит-лейкоксовых руд с получением качественного титанового сырья и извлечением редких и редкоземельных элементов.

В результате изучения вещественного состава различных рудных проб выявлено, что выветривание ильменита происходило в гидротермальных условиях с участием водной среды и углекислого газа по реакции



Образующийся растворимый гидрокарбонат железа в составе воды фильтровался через песок в нижние слои. Часть его окислялась кислородом с выделением гетита, а другая часть разлагалась с выделением сидерита по реакциям



В верхних слоях месторождения в сероцветных песчаниках содержание сидерита и гетита незначительное, но с увеличением глубины залегания руд оно увеличивается. Поэтому эти минералы концентрируются в нижних слоях месторождения, где формировались красноцветные песчаники.

В песчаниках образование сидерита происходило в тонких гидротермальных прожилках, где он присутствует в качестве цементирующей связки зерен минералов (рис. 9). В этих участках сидерит в виде налета, сростков или включений в меньшей или большей степени пропитывает все остальные минералы. Он обладает более сильными магнитными свойствами, чем продукты изменения ильменита.

Помимо этого, внутри зерен псевдорутила и лейкоксена присутствует в большом количестве (от 15 до 40 %) кварц в виде включений (рис. 10), что делает невозможным получение качественных титановых концентратов физическими методами обогащения.

Фундаментальные исследования показали, что для получения качественного титанового сырья из песча-

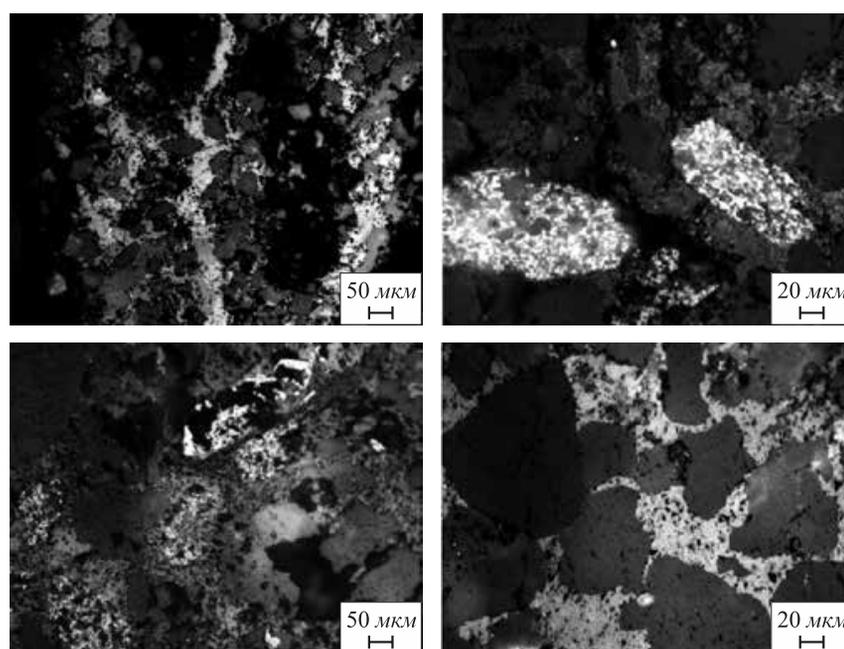


Рис. 9. Микроструктура песчаников с цементирующей связкой из сидерита: белое – лейкоксен и псевдорутил; светло-серое – сидерит; темно-серое – кварц

Fig. 9. Microstructures of sandstones with a cementing binder of siderite: white – leucoxene and pseudo-rutile, light gray – siderite, dark gray – quartz

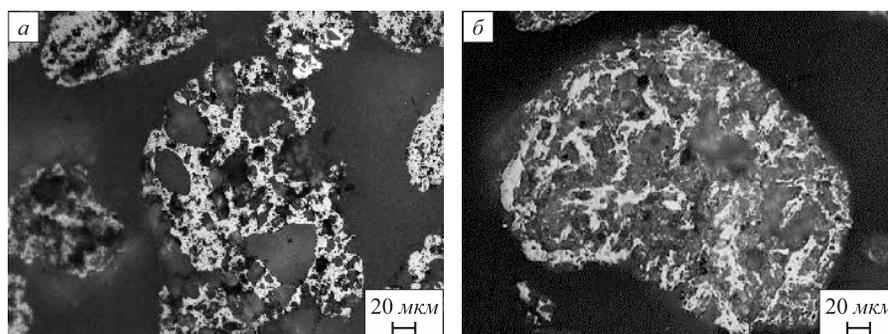


Рис. 10. Микроструктура зерен псевдорутила (а) и лейкоксена (б) в пижемских песчаниках: светлое – псевдорутил и рутил; серые включения – кварц

Fig. 10. Microstructures of grains of pseudorutile (a) and leucoxene (b) in Pizhemsкое sandstones: light – pseudo-rutile and rutile, gray – quartz

ников необходимо поочередно решить следующие основные задачи: удаление из руды сидерита; выделение из руды псевдуртила с применением магнитной сепарации; выделение лейкоксена из кварцевых хвостов и глубокое обескремнивание псевдуртилового и лейкоксенового концентратов.

Для решения этих задач были выполнены поисковые и фундаментальные работы. В результате определены следующие основные направления исследований по разработке технологических процессов обогащения ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения:

- мокрая дезинтеграция песчаников для максимального раскрытия минералов с минимальными потерями титана в составе тонких фракций;
- выделение псевдуртила и сидерита из обесшламленных песков с применением магнитной сепарации (при этом лейкоксен остается в немагнитной фракции);
- очистка магнитной фракции от сидерита и других примесей с получением псевдуртилового концентрата;
- первичное гравитационное обогащение кварцевых хвостов (немагнитной фракции) для удаления части свободного кварца и концентрирования лейкоксена;
- магнетирующий обжиг черного лейкоксенового концентрата с последующей магнитной сепарацией для получения лейкоксенового концентрата;

– автоклавное выщелачивание псевдуртилового и лейкоксенового концентратов известковым молоком с получением качественного титанового сырья и попутно игольчатого волластонита;

– выделение из кварцевых хвостов циркона с применением гравитационных методов обогащения с последующей его очисткой на электростатическом сепараторе.

В результате исследований была предложена предварительная принципиальная технологическая схема обогащения песчаников, которая позволит получить следующие продукты (рис. 11):

- пористый искусственный рутил, содержащий 90 – 92 %  $TiO_2$ , 2,5 – 3,0 %  $SiO_2$ ;
- пористый псевдуртиловый концентрат, содержащий 65 – 67 %  $TiO_2$ , 27 %  $Fe_2O_3$ , 2,5 – 3 %  $SiO_2$ ;
- игольчатый волластонит;
- цирконовый концентрат;
- концентрат редкоземельных металлов;
- чистый оксид железа (98 – 99 %  $Fe_2O_3$ );
- кварцевый песок.

#### ПОЛОЖЕНИЕ С РОССЫПНЫМИ МЕСТОРОЖДЕНИЯМИ

##### ТИТАНА

Ильменитоносные песчаники состоят из тонкозернистого вкрапленного ильменита и труднообогатимы,

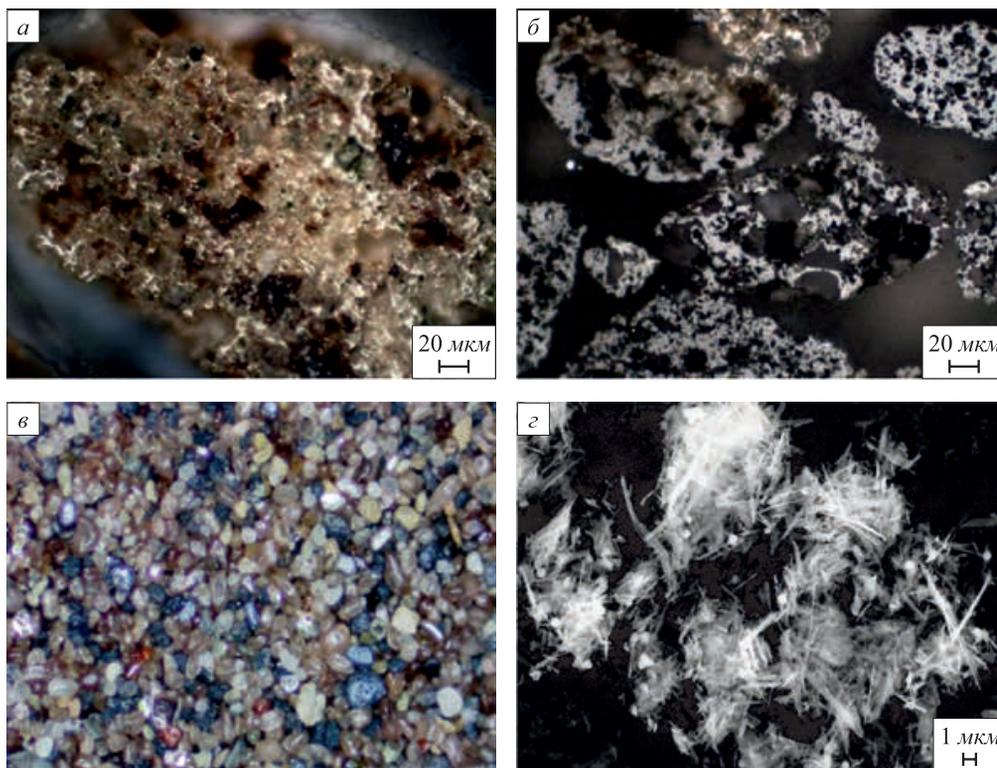


Рис. 11. Продукты обогащения ильменит-лейкоксеновых песчаников Пижемского месторождения: а – искусственный рутил; б – псевдуртил; в – цирконовый концентрат; г – игольчатый волластонит

Fig. 11. Dressing products of ilmenite-leucoxene sandstones of the Pizhemsкое deposit: а – synthetic rutile, б – pseudorutile, в – zircon concentrate, г – needle wollastonite

## Химический состав минеральных фаз ИХГ концентрата Лукояновского месторождения

Table 2. Chemical compositions of mineral phases of ICH - concentrate of the Lukoyanovskoye deposit

Минеральная фаза	Содержание компонентов, %						
	FeO	TiO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO
Ильменит	47,64	45,96	0,01	0,35	–	4,15	0,54
	40,68	52,85	0,10	0,02	–	0,03	3,92
	35,55	57,65	0,02	0,07	–	0,08	6,53
	35,45	53,59	–	–	–	–	10,96
	17,67	53,76	–	–	–	–	28,59
Хромит	24,93	0,41	59,97	5,0	–	7,13	0,73
	22,17	0,16	27,05	37,48	–	11,46	0,18
	18,7	0,45	45,99	23,96	–	12,12	0,41
Гематит	–	0,06	0,25	0,05	97,78	–	–
	–	0,77	0,17	0,01	99,68	–	0,06
	–	9,49	0,14	0,13	89,07	0,01	0,07
	–	17,50	–	–	82,49	–	–
	–	25,43	–	–	74,60	–	–

поэтому их обогащение с получением ильменитового концентрата сопряжено с большими потерями титана [1]. Реальные перспективы использования могут иметь комплексные циркон-рутил-ильменитовые россыпи. Однако руды этих месторождений заражены хромом и другими нежелательными примесями, что не позволяет существующими методами обогащения получить кондиционный ильменитовый концентрат.

Одним из крупных месторождений является Лукояновские циркон-рутил-ильменитовые россыпи в Нижегородской области. При обогащении песков этого месторождения получают качественные цирконный и рутиловый концентраты и коллективный ильменит-хромит-гематитовый (ИХГ) концентрат. Последний содержит в среднем 30 % TiO<sub>2</sub>, 5 – 10 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 30 – 50 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Выход ИХГ концентрата составляет около 80 % от тяжелой фракции. Химический состав минеральных фаз концентрата приведен в табл. 2. В концентрате хром находится в виде алюмохромита (Mg, Fe)(Cr, Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Известные физические методы обогащения не позволяют разделить ильменит и алюмохромит из-за близости их физических свойств. Поэтому в течение многих лет попытки освоения этого месторождения не дали положительных результатов.

В 2009 г. Урановый холдинг «Атомредметзолото» Росатома объявил о желании приступить к освоению Лукояновского месторождения для обеспечения потребностей атомной промышленности сырьем для производства титана и циркония. Однако из-за отсутствия эффективного метода выделения качественного ильменитового концентрата работы не продолжились. В связи с этим необходима разработка нового подхода,

включающего предварительную операцию повышения контрастности между физическими свойствами ильменита и алюмохромита.

В ИМЕТ РАН проводились поисковые исследования по обогащению комплексного ильменит-хромит-гематитового концентрата [61]. Показано, что получение качественного титанового сырья становится возможным, если концентрат предварительно подвергается восстановительному обжигу в определенных условиях, а затем удаляется хром магнитной сепарацией. Изменение содержания Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в магнитной фракции восстановленного при разных температурах ИХГ концентрата представлено на рис. 12. В табл. 3 приведены химические

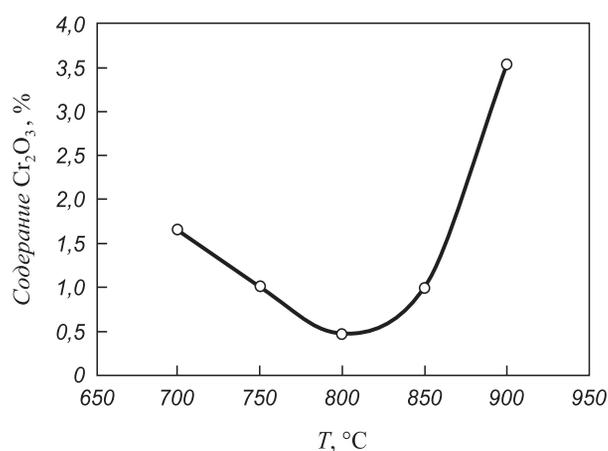


Рис. 12. Зависимость содержания оксида хрома в магнитной фракции от температуры восстановительного обжига

Fig. 12. Dependence of the content of chromium oxide in magnetic fraction on the temperature of reduction roasting

**Химические составы продуктов, полученных в оптимальных условиях обогащения ИХГ концентрата**

*Table 3. Chemical compositions of the products obtained under optimal conditions for dressing of ICH concentrate*

Продукт обогащения	Содержание компонентов, %								
	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>общ</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
Магнитная фракция	41,95	51,31	Н.о.	0,47	2,1	1,3	1,65	0,35	0,87
Немагнитная фракция	3,70	Н.о.	22,06	39,19	21,5	9,5	Н.о.	Н.о.	4,55

**Химический состав титанового шлака, полученного из железотитанового концентрата**

*Table 4. Chemical composition of titanium slag obtained from ferrotitanium concentrate*

Содержание компонентов, %									
TiO <sub>2общ</sub>	TiO <sub>2</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>
85,9	58,1	25,0	4,1	0,49	4,26	2,58	2,37	0,41	1,43

составы конечных титан- и хромсодержащих продуктов обогащения.

Магнитная фракция, полученная в оптимальных условиях, представляет собой железо-титановый концентрат и состоит, в основном, из рутила и металлического железа. Немагнитная фракция представляет собой алюмо-хромитовый концентрат. Железо-титановый концентрат можно перерабатывать химическим способом на синтетический рутил или подвергать электроплавке в руднотермических печах с получением богатого титанового шлака (табл. 4). Оба продукта могут быть успешно использованы как качественное сырье для производства пигментного диоксида титана или металлического титана по хлорной технологии.

**Выводы**

Таким образом, выполненные в ИМЕТ РАН фундаментальные исследования на разных видах рудного титанового сырья позволили определить их технологические свойства, выбрать и детально исследовать эффективные направления комплексного использования труднообогатимых руд титановых месторождений России. На основании этих исследований были разработаны процессы комплексной переработки титаномагнетитовых концентратов с высоким содержанием титана, нефтеносных лейкоксеновых, ильменит-лейкосеновых песчаников и хромсодержащих циркон-рутил-ильменитовых россыпей с получением качественного титанового сырья для производства металлического титана и пигментного TiO<sub>2</sub> при извлечении других ценных составляющих.

Результаты этих исследований могут внести существенный вклад в выбор и предварительную оценку эффективности освоения того или иного титанового мес-

торождения страны, а также создают благоприятные предпосылки для определения наиболее перспективного направления комплексной переработки труднообогатимых руд выбранного месторождения.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Тигунов Л.П., Быховский Л.З., Зубков Л.Б. Титановые руды России: состояние и перспективы освоения. – М.: ВИМС, 2005. – 104 с.
2. Резниченко В.А., Шабалин Л.И. Титаномагнетиты. Месторождения, металлургия, химическая технология. – М.: Наука, 1986. – 294 с.
3. Липин В.Н. Металлургия чугуна, железа и стали. Т. 1. – М.: Химтехиздат, 1925. – 1009 с.
4. Шманенков И.В. Плавка уральских титаномагнетитов. – М.; Л.: Цветметиздат СССР, 1932. – 84 с.
5. Соболев М.Н. Извлечение ванадия и титана из уральских титаномагнетитов. – М.; Л.: ОНТИ НКТП СССР, 1936. – 316 с.
6. Брицке Э.В., Шманенков И.В., Тагиров Х.К. Проблема титаномагнетитовых руд блестяще разрешена // Новая техника (Приложение к газете «За индустриализацию»). 1931. № 24 (74).
7. Лурье И.Л., Тагиров Х.К., Шманенков И.В. Титаномагнетиты на службу качественной металлургии // Труды Института прикладной минералогии. 1934. – 28 с.
8. Брицке Э.В., Тагиров Х.К., Шманенков И.В. Проблема плавки высокотитанистых шихт в доменных печах // Доклады Академии наук СССР. 1940. Т. XXIX. № 8 – 9. С. 588.
9. Брицке Э.В., Тагиров Х.К., Шманенков И.В. Доменная плавка титаномагнетитов с применением в шихте нефелиновых сиенитов // Известия АН СССР. Отделение технических наук. 1941. № 2. С. 9 – 18.
10. Лякишев Н.П. И.П. Бардин и металлургическая наука // Институту металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 60 лет: Сб. тр. – М.: Элиз, 1998. С. 3 – 19.
11. Поляков А.Ю. Основы металлургии ванадия. – М.: Metallurgizdat, 1959. – 140 с.
12. Чусовской металлургический завод / А.А. Каменских, А.А. Карпов, А.М. Седых, С.В. Устьянцев. – Екатеринбург: Старт, 1998. – 256 с.

13. Качканарский ванадий / А.Ф. Захаров, Н.А. Вечер, А.Н. Леонцев и др. – Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1964. – 304 с.
14. Титаномагнетиты и металлургия Урала / Ф.М. Елюхин, В.И. Довгопол, А.А. Медведев, А.К. Рябов. – Свердловск: Средне-Уральское книжное изд-во, 1982. – 144 с.
15. Ванадий в черной металлургии / Н.П. Лякишев, Н.П. Слотвинский-Сидак, Ю.Л. Плинер, С.И. Лаппо. – М.: Металлургиздат, 1983. – 192 с.
16. Слотвинский-Сидак Н.П. Извлечение ванадия из железованадиевых концентратов и конверторных шлаков: Дис. ... д-ра тех. наук. – М., 1973. – 213 с.
17. Шаврин С.В. Новые варианты металлургической схемы переработки титаномагнетитов. – В кн.: И.П. Бардин и развитие металлургии в СССР. – М.: Наука, 1976. С. 371 – 379.
18. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
19. Дерябин Ю.А., Смирнов Л.А., Дерябин А.А. Перспективы переработки чинейских титаномагнетитов. – Екатеринбург: Сред.-Урал. кн. изд-во, 1999. – 368 с.
20. Смирнов Л.А., Дерябин Ю.А., Шаврин С.В. Металлургическая переработка ванадийсодержащих титаномагнетитов. – Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1990. – 256 с.
21. Производство и использование ванадиевых шлаков / Л.А. Смирнов, Ю.А. Дерябин, А.А. Филиппенков и др. – М.: Металлургия, 1985. – 125 с.
22. Ванадиевые шлаки / Н.А. Ватолин, Ю.А. Дерябин, Л.А. Смирнов и др. – М.: Металлургия, 1985. – 125 с.
23. Окисление ванадиевых шлаков / Н.А. Ватолин, Н.Г. Молева, П.И. Волкова, Т.В. Сапожникова. – М.: Наука, 1978. – 153 с.
24. Фотиев А.А., Слободин Б.В., Ходос М.Я. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. – М.: Наука, 1988. – 272 с.
25. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. – М.: Наука, 1978. – 176 с.
26. Rohmann B., Raper A.G. Recovery of vanadium from hot metal using the shaking ladle process: a preliminary report // Iron and Steel Inst. 1970. Vol. 208. P. 336 – 341.
27. Rohmann B. Vanadium in South Africa (Metal Review Series no. 2) // J. S. Afr. Inst. Min. Metall. 1985. Vol. 85. P. 141 – 150.
28. New Zealand Steel. The History of Ironsand. Available at URL: <https://www.nzsteel.co.nz/new-zealand-steel/the-story-of-steel/the-history-of-ironsand>. (Accessed: 24.01.20).
29. Ferro-Alloy Resources Limited. Vanadium market. Available at URL: <http://www.ferro-alloy.com/ru/vanadium/vanadium-market-overview/>. (Accessed 24.01.20).
30. Mining Review Africa. Nyanza Light Metals' plant to provide titanium dioxide pigment to Africa. Available at URL: <https://www.miningreview.com/speciality-minerals/nyanza-light-metals-plant-to-provide-titanium-dioxide-pigment-to-africa/>. (Accessed 24.01.20).
31. Исследование электроплавки титаномагнетитов / Х.К. Тагиров, В.А. Резниченко, А.В. Руднева, Т.П. Уколова. – М.: Изд-во АН СССР, 1954. – 156 с.
32. Резниченко В.А. Электротермия титановых руд. – М.: Наука, 1969. – 208 с.
33. Электрометаллургия и химия титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, А.Н. Петрунько. – М.: Наука, 1982. – 278 с.
34. Химическая технология титана / В.А. Резниченко, В.С. Устинов, И.А. Карязин, Ф.Б. Халимов. – М.: Наука, 1983. – 246 с.
35. Садыхов Г.Б. Разработка научных основ и технологии комплексного использования титаномагнетитов с высоким содержанием диоксида титана: Дис. ... д-ра техн. наук. – М., 2001. – 313 с.
36. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Карязин И.А., Наумова Л.О. О научных основах комплексного использования титаномагнетитов // Металлы. 1993. № 1. С. 53 – 56.
37. Резниченко В.А., Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Титаномагнетиты – сырье для новой модели производства // Металлы. 1997. № 6. С. 3 – 7.
38. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Карязин И.А., Наумова Л.О. Особенности процессов окисления ванадийсодержащих титановых шлаков // Металлы. 1998. №1. С. 17 – 24.
39. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Карязин И.А., Наумова Л.О. Поведение оксидных фаз при автоклавном кислотном разложении титанатных продуктов // Металлы. 1998. № 4. С. 17 – 21.
40. Садыхов Г.Б., Карязин И.А. Исследование титанованадиевых шлаков процесса прямого получения железа из титаномагнетитовых концентратов // Металлы. 2007. № 6. С. 3 – 12.
41. Садыхов Г.Б. Исследование процессов окисления титанованадиевых шлаков с участием Na<sub>2</sub>O и их влияние на поведение ванадия // Металлы. 2008. № 6. С. 1 – 13.
42. Садыхов Г.Б. Новые подходы к решению проблем использования комплексного титанового и других видов труднообогатимого сырья России // Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН 75 лет: Сб. тр. – М.: Интерконтакт Наука, 2013. С. 37 – 59.
43. Пат. 2399680 RU. Способ металлзации титаномагнетитовых концентратов с получением железных гранул и титанованадиевого шлама / Ю.В. Макаров, Г.Б. Садыхов, Г.Г. Самойлова, В.Г. Мизин; заявл. 04.09.2008; опубл. 20.09.2010. Бюл. № 26.
44. Пат. 2365649 RU. Способ извлечения ванадия из титанованадиевых шлаков / Ю.В. Макаров, Г.Б. Садыхов, Г.Г. Самойлова, В.Г. Мизин; заявл. 30.04.2008; опубл. 27.08.2009. Бюл. № 24.
45. Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Олюнина Т.В., Гончаренко Т.В. Особенности фазового состава ванадийсодержащих титановых шлаков от восстановительной плавки титаномагнетитового концентрата Куранахского месторождения // Металлы. 2010. № 4. С. 3 – 10.
46. Садыхов Г.Б., Гончаров К.В., Гончаренко Т.В., Олюнина Т.В. Особенности фазовых превращений при окислении кальцийсодержащих титанованадиевых шлаков и их влияние на образование ванадатов кальция // Металлы. 2013. № 2. С. 3 – 11.
47. Kobayashi I., Tanigaki Y., Uragami A. A new process to produce iron directly from fine ore and coal // Kobe Steel, Iron and Steelmaker. 2001. Vol. 28. No. 9. P. 19 – 22.
48. Kikuchi S., Ito Sh., Kobayashi I. etc. ITmk<sup>3</sup> Process // KOBELCO Technology Review. 2010. No. 29. P. 77 – 84.
49. Игнатъев В.Д., Бурцев И.Н. Лейкоксен Тимана: Минералогия и проблемы технологии. – СПб.: Наука, 1997. – 215 с.
50. Авджиев Г.Р., Коржаков В.В. Ярегское месторождение – крупная и перспективная сырьевая база развития титановых производств в России // Народное хозяйство Республики Коми. 1993. Т. 2. № 1. С. 77 – 83.
51. Пирометаллургическая переработка комплексных руд / Л.И. Леонтьев, Н.А. Ватолин, С.В. Шаврин, Н.С. Шумаков. – М.: Металлургия, 1997. – 432 с.
52. Садыхов Г.Б., Резниченко В.А., Заблоцкая Ю.В. и др. Нефтеносные титановые пески ярегского месторождения – решение проблемы титанового сырья в России // Титан. 2006. № 1 (18). С. 12 – 19.
53. Анисонян К.Г., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В. и др. Исследование процесса магнетизирующего обжига лейкоксенового концентрата // Металлы. 2011. № 4. С. 62 – 66.
54. Заблоцкая Ю.В., Садыхов Г.Б., Гончаренко Т.В. и др. Особенности процессов автоклавного выщелачивания лейкоксенового концентрата с участием Са(ОН)<sub>2</sub> // Металлы. 2011. № 6. С. 9 – 15.
55. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К.Г. и др. Получение игольчатого волластонита при каталитическом автоклавном выщелачивании лейкоксенового концентрата известковым молоком // Перспективные материалы. 2015. № 1. С. 65 – 72.
56. Садыхов Г.Б., Заблоцкая Ю.В., Анисонян К. Г., Олюнина Т.В. О комплексном использовании лейкоксеновых руд ярегского месторождения с получением синтетических рутила и волластонита и попутным извлечением редких и редкоземельных элементов // Металлы. 2016. № 6. С. 3 – 10.

57. Садыхов Г.Б., Заблочкая Ю.В., Анисонян К.Г. и др. Получение высококачественного титанового сырья из лейкоксеновых концентратов Ярегского месторождения // *Металлы*. 2018. № 6. С. 3 – 8.
58. Макеев А.Б., Дудар В.А., Самарова Г.С. и др. Пижемское титановое месторождение (Средний Тиман): аспекты геологического строения и освоения // *Рудник будущего*. 2012. № 1(9). С. 16 – 24.
59. Макеев А.Б. Типоморфные особенности минералов титановых руд Пижемского месторождения // *Минералогия*. 2016. № 1. С. 24 – 49.
60. Понарядов А.В. Минералого-технологические особенности ильменит-лейкоксеновых руд Пижемского месторождения, Средний Тиман // *Вестник ИГ КОМИ НЦ УрО РАН*. № 1. С. 29 – 36.
61. Морозов А.А., Садыхов Г.Б., Олюнина Т.В. и др. Физико-химические основы переработки ильменит-хромит-гематитового концентрата // *Технология металлов*. 2012. № 11. С. 3 – 7.

Поступила в редакцию 22 января 2020 г.  
После доработки 6 февраля 2020 г.  
Принята к публикации 3 марта 2020 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2020. Vol. 63. No. 3-4, pp. 178–194.

## FUNDAMENTAL PROBLEMS AND PROSPECTS FOR THE USE OF TITANIUM RAW MATERIALS IN RUSSIA

G.B. Sadykhov

Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Moscow, Russia

**Abstract.** The article provides a detailed analysis of research results on the use of various types of titanium raw materials from Russian deposits: primary (titanomagnetite, ilmenite-titanomagnetite), metamorphosed (buried leucoxene and ilmenite-leucoxene sandstones) and complex zircon-rutile-ilmenite placers. All titanium deposits in Russia are characterized by low ore quality, which does not meet technological requirements for the production of pigment  $TiO_2$  and metallic titanium. Main deposits are based on titanomagnetites containing from 3 to 17 % of  $TiO_2$ . Ilmenite is in a subordinate position. Leucoxene sandstones of the Yarega deposit have high titanium content (about 10 %  $TiO_2$ ). But when they are dressed by known methods, low-quality high-silicon leucoxene concentrates are obtained containing 40 – 50 %  $TiO_2$  with significant titanium losses. Ilmenite-leucoxene sandstones of the Pizhenskoe deposit contain 3 – 10 % of  $TiO_2$ . The main titanium-containing phases are pseudorutile  $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$  and leucoxene. The cementing binder of grains in sandstones is siderite with magnetic properties, which greatly reduces the degree of minerals disclosure during crushing and worsens the conditions for ore dressing in general. Ilmenite-bearing placers consist of fine-grained disseminated ilmenite and are difficult to concentrate. Complex zircon-rutile-ilmenite placers are infected with chromium and other undesirable impurities, which do not allow existing dressing methods to obtain a conditioned ilmenite concentrate. The main problems of using hard-to-concentrate titanium ores of all the above types of deposits and scientifically based ways to solve them are discussed. It is aimed at obtaining high-quality raw materials for the production of titanium metal and pigment  $TiO_2$  with the simultaneous extraction of other valuable components. Particular attention is devoted to studies on the use of mass complex raw materials – titanomagnetites, which are allocated in three phased directions, lasting for about 200 years – from the beginning of the XIX century to the present.

**Keywords:** refractory titanium raw materials, titanomagnetite ores, leucoxene sandstones of the Yarega deposit, ilmenite-leucoxene sandstones of the Pizhenskoe deposit, zircon-rutile-ilmenite placers, vanadium cast iron, granular cast iron, vanadium slag, titanium slag, synthetic rutile, blast-furnace smelting, electric melting, reduction roasting, oxidation slag roasting, selective vanadium recovery, magnetic separation, autoclave leaching.

DOI: 10.17073/0368-0797-2020-3-4-178-194

### REFERENCES

1. Tiginov L.P., Bykhovskii L.Z., Zubkov L.B. *Titanovyie rudy Rossii: sostoyaniye i perspektivy osvoeniya* [Titanium ores of Russia: state and prospects]. Moscow: VIMS, 2005, 104 p. (In Russ.).
2. Reznichenko V.A., Shabalin L.I. *Titanomagnetity. Mestorozhdeniya, metallurgiya, khimicheskaya tekhnologiya* [Titanomagnetites. Deposits, metallurgy, chemical technology]. Moscow: Nauka, 1986, 294 p. (In Russ.).
3. Lipin V.N. *Metallurgiya chuguna, zheleza i stali. T. 1.* [Metallurgy of cast iron, iron and steel]. Moscow: Khimtekhnizdat, 1925, 1009 p. (In Russ.).
4. Shmanenkov I.V. *Plavka ural'skikh titanomagnetitov* [Smelting of the Ural titanomagnetites]. Moscow; Leningrad: Tsvetmetizdat SSSR, 1932, 84 p. (In Russ.).
5. Sobolev M.N. *Izvlecheniye vanadiya i titana iz ural'skikh titanomagnetitov* [Extraction of vanadium and titanium from Ural titanomagnetites]. Moscow; Leningrad: ONTI NKTP SSSR, 1936, 316 p. (In Russ.).
6. Britske E.V., Shmanenkov I.V., Tagirov Kh.K. The problem of titanomagnetite ores is brilliantly resolved. In: *Novaya tekhnika (Prilozheniye k gazete "Za industrializatsiyu")* [New technics (Supplement to the newspaper "For Industrialization")]. 1931, no. 24. (In Russ.).
7. Lur'e I.L., Tagirov K.Kh., Shmanenkov I.V. Titanomagnetites for the service of high-quality metallurgy. In: *Trudy Instituta prikladnoi mineralogii* [Proc. of the Institute of applied mineralogy]. 1934, p. 28. (In Russ.).
8. Britske E.V., Tagirov Kh.K., Shmanenkov I.V. Problem of melting high-titanium charge in blast furnaces. *Doklady AN SSSR*. 1940, vol. 29, no. 8–9, p. 588. (In Russ.).
9. Britske E.V., Tagirov Kh.K., Shmanenkov I.V. Blast furnace smelting of titanomagnetites using nepheline syenites in charge. *Izvestiya AN SSSR. Otdeleniye tekhnicheskikh nauk*. 1941, no. 2, pp. 9–18. (In Russ.).
10. Lyakishev N.P. I.P. Bardin and metallurgical science. In: *Institutu metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN 60 let* [To the 60<sup>th</sup> Anniversary of the Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS]. 1998, pp. 3–19. (In Russ.).
11. Polyakov A.Yu. *Osnovy metallurgii vanadiya* [Basics of vanadium metallurgy]. Moscow: Metallurgizdat, 1959, 140 p. (In Russ.).
12. Kamenskikh A.A., Karpov A.A., Sedykh A.M., Ust'yantsev S.V. *Chusovskoi metallurgicheskii zavod* [Chusovskoi metallurgical plant]. Ekaterinburg: Start, 1998, 256 p. (In Russ.).
13. Zakharov A.F., Vechev N.A., Lekontsev A.N., Rudnitskii P.M., Tsimbalenko L.N., Tsukernik Z.G. *Kachkanarskii vanadii* [Kachkanar vanadium]. Sverdlovsk: Sredne-Ural'skoe knizhnoye izd-vo, 1964, 304 p. (In Russ.).
14. Elyukhin F.M., Dovgopol V.I., Medvedev A.A., Ryabov A.K. *Titanomagnetity i metallurgiya Urala* [Titanomagnetites and metallurgy of the Ural]. Sverdlovsk: Sredne-Ural'skoe knizhnoye izd-vo, 1982, 144 p. (In Russ.).
15. Lyakishev N.P., Slotvinskii-Sidak N.P., Pliner Yu.L., Lappo S.I. *Vanadii v chernoi metallurgii* [Vanadium in ferrous metallurgy]. Moscow: Metallurgizdat, 1983, 192 p. (In Russ.).

16. Slotvinskii-Sidak N.P. *Izlechenie vanadiya iz zhelezovanadievyykh kontsentratsiy i konvertornykh shlakov: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Extraction of vanadium from ferrovanadium concentrates and converter slags: Dr. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: 1973, 213 p. (In Russ.).
17. Shavrin S.V. New variants of the metallurgical scheme for titanomagnetites processing. In: *I.P. Bardin i razvitie metallurgii v SSSR* [I.P. Bardin and the development of metallurgy in the USSR]. Moscow: Nauka, 1976, pp. 371-379. (In Russ.).
18. Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Shavrin S.V., Shumakov N.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
19. Deryabin Yu.A., Smirnov L.A., Deryabin A.A. *Perspektivy pererabotki chineiskikh titanomagnetitov* [Prospects for processing Chinese titanomagnetites]. Ekaterinburg: Sred.-Ural. kn. izd-vo, 1999, 368 p. (In Russ.).
20. Smirnov L.A., Deryabin Yu.A., Shavrin S.V. *Metallurgicheskaya pererabotka vanadiisoderzhashchikh titanomagnetitov* [Metallurgical processing of vanadium-containing titanomagnetites]. Chelyabinsk: Metallurgiya, Chelyabinskoe otdelenie, 1990, 256 p. (In Russ.).
21. Smirnov L.A., Deryabin Yu.A., Filippenkov A.A. etc. *Proizvodstvo i ispol'zovanie vanadievyykh shlakov* [Production and use of vanadium slags]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 125 p. (In Russ.).
22. Vatolin H.A., Deryabin Yu.A., Smirnov L.A., Volkova P.I., Moleva N.G. *Vanadievye shlaki* [Vanadium slags]. Moscow: Metallurgiya, 1985, 125 p. (In Russ.).
23. Vatolin N.A., Moleva N.G., Volkova P.I., Sapozhnikova T.V. *Okislennye vanadievyykh shlakov* [Oxidation of vanadium slags]. Moscow: Nauka, 1978, 153 p. (In Russ.).
24. Fotiev A.A., Slobodin B.V., Khodos M.Ya. *Vanadaty. Sostav, sintez, struktura, svoystva* [Vanadates. Composition, synthesis, structure, properties]. Moscow: Nauka, 1988, 272 p. (In Russ.).
25. Fotiev A.A., Volkov V.L., Kapustkin V.K. *Oksidnye vanadievye bronzy* [Vanadium oxide bronze]. Moscow: Nauka, 1978, 176 p. (In Russ.).
26. Rohmann B., Raper A.G. Recovery of vanadium from hot metal using the shaking ladle process: a preliminary report. *Iron and Steel Inst.* 1970, vol. 208, pp. 336-341.
27. Rohmann B. Vanadium in South Africa (Metal Review Series no. 2). *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.* 1985, vol. 85, pp. 141-150.
28. *New Zealand Steel. The History of Ironsand*. Available at URL: <https://www.nzsteel.co.nz/new-zealand-steel/the-story-of-steel/the-history-of-ironsand>. (Accessed 24.01.20).
29. *Ferro-Alloy Resources Limited. Vanadium market*. Available at URL: <http://www.ferro-alloy.com/ru/vanadium/vanadium-market-overview/>. (Accessed 24.01.20).
30. *Mining Review Africa. Nyanza Light Metals' plant to provide titanium dioxide pigment to Africa*. Available at URL: <https://www.miningreview.com/speciality-minerals/nyanza-light-metals-plant-to-provide-titanium-dioxide-pigment-to-africa/>. (Accessed 24.01.20).
31. Tagirov Kh.K., Reznichenko V.A., Rudneva A.V., Ukolova T.P. *Issledovanie elektrolavki titanomagnetitov* [Research of titanomagnetites electric smelting]. Moscow: Izd-vo AN SSSR, 1954, 156 p. (In Russ.).
32. Reznichenko V.A. *Elektrotermiya titanovykh rud* [Electrothermancy of titanium ores]. Moscow: Nauka, 1969, 208 p. (In Russ.).
33. Reznichenko V.A., Ustinov V.S., Karyazin I.A., Petrun'ko A.N. *Elektrometallurgiya i khimiya titana* [Electrometallurgy and chemistry of titanium]. Moscow: Nauka, 1982, 278 p. (In Russ.).
34. Reznichenko V.A., Ustinov V.S., Karyazin I.A., Khalimov F.B. *Khimicheskaya tekhnologiya titana* [Chemical technology of titanium]. Moscow: Nauka, 1983, 246 p. (In Russ.).
35. Sadykhov G.B. *Razrabotka nauchnykh osnov i tekhnologii kompleksnogo ispol'zovaniya titanomagnetitov s vysokim soderzhaniem dioksida titana: dis. ... d-ra tekhn. nauk* [Development of scientific basis and technology of complex use of titanomagnetites with high TiO<sub>2</sub> content: Dr. Tech. Sci. Diss.]. Moscow: 2001, 313 p. (In Russ.).
36. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Karyazin I.A., Naumova L.O. Scientific bases of complex use of titaniferous magnetite. *Izvestiya Akademii nauk SSSR. Metall.* 1993, no. 1, pp. 53-56. (In Russ.).
37. Reznichenko V.A., Sadykhov G.B., Karyazin I.A. Titanomagnetites: Raw materials for a new model of production. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1997, no. 6, pp. 1-5.
38. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Karyazin I.A., Naumova L.O. Oxidation of vanadium-bearing titanate slag. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1998, no. 1, pp. 18-26.
39. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Karyazin I.A., Naumova L.O. Behavior of oxide phases in the autoclave acidic decomposition of titanate products. *Russian Metallurgy (Metally)*. 1998, no. 4, pp. 21-28.
40. Sadykhov G.B., Karyazin I.A. Titanium-vanadium slags produced upon the direct reduction of iron from titanomagnetite concentrates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2007, vol. 2007, no. 6, pp. 447-454.
41. Sadykhov G.B. Oxidation of titanium-vanadium slags with the participation of Na<sub>2</sub>O and its effect on the behavior of vanadium. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2008, vol. 2008, no. 6, pp. 449-458.
42. Sadykhov G.B. New approaches to usage of complex titanium and other types of refractory raw materials in Russia. In: *Institutu metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Baikova RAN 75 let: sb.tr.* [To the 75<sup>th</sup> Anniversary of Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS]. Moscow: Interkontakt Nauka, 2013, pp. 37-59. (In Russ.).
43. Makarov Yu.V., Sadykhov G.B., Samoilova G.G., Mizin V.G. *Sposob metallizatsii titanomagnetitovykh kontsentratsiy s polucheniem zheleznykh granul i titanovanadievogo shlaka* [The method of metallization of titanomagnetite concentrates with production of iron granules and titanium-vanadium slags]. Patent RF no. 2399680. MPK C21B13/08. *Bulleten' izobretenii*. 2010, no. 26. (In Russ.).
44. Makarov Yu.V., Sadykhov G.B., Samoilova G.G., Mizin V.G. *Sposob izlecheniya vanadiya iz titanovanadievyykh shlakov* [The method of extraction of vanadium from titanium-vanadium slags]. Patent RF no. 2365649. MPK C22B34/22. *Bulleten' izobretenii*. 2009, no. 24. (In Russ.).
45. Sadykhov G.B., Goncharov K.V., Olyunina T.V., Goncharenko T.V. Phase composition of the vanadium-containing titanium slags forming upon the reduction smelting of the titanomagnetite concentrate from the Kuranakhs deposit. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2010, vol. 2010, no. 7, pp. 581-587.
46. Sadykhov G.B., Goncharov K.V., Goncharenko T.V., Olyunina T.V. Phase transformations during the oxidation of calcium-containing titanium-vanadium slags and their influence on the formation of calcium vanadates. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2013, vol. 2013, no. 3, pp. 161-168.
47. Kobayashi I., Tanigaki Y., Uragami A. A new process to produce iron directly from fine ore and coal. *Kobe Steel, Iron and Steelmaker*. 2001, vol. 28, no. 9, pp. 19-22.
48. Kikuchi S., Ito Sh., Kobayashi I., Tsuge O., Tokuda K. ITmk3® Process. *KOBELCO Technology Review*. 2010, no. 29, pp. 77-84.
49. Ignat'ev V.D., Burtsev I.N. *Leikoksen Timana: Mineralogiya i problema tekhnologii* [Timan leucoxene: Mineralogy and technology issues]. St. Petersburg: Nauka, 1997, 215 p. (In Russ.).
50. Avdzhiyev G.R., Korzhakov V.V. Yaregskoe deposit – a large and promising raw material base for the development of titanium production in Russia. *Narodnoe khozyaistvo Respubliki Komi*. 1993, vol. 2, no. 1, pp. 77-83. (In Russ.).
51. Leont'ev L.I., Vatolin N.A., Shavrin S.V., Shumakov N.S. *Pirometallurgicheskaya pererabotka kompleksnykh rud* [Pyrometallurgical processing of complex ores]. Moscow: Metallurgiya, 1997, 432 p. (In Russ.).
52. Sadykhov G.B., Reznichenko V.A., Zablotskaya Yu.V., Olyunina T.V., Kiryushkina N.Yu., Anisonyan K.G., Kop'ev D.Yu., Zeleznova I.M. Oil-bearing titanium sands of the Yaregskoe deposit – a solution to the problem of raw materials in Russia. *Titan*. 2006, vol. 18, no. 1, pp. 12-19. (In Russ.).
53. Anisonyan K.G., Sadykhov G.B., Olyunina T.V., Goncharenko T.V., Leont'ev L.I. Investigation of the process of magnetizing roasting of leucoxene concentrate. *Metally*. 2011, no. 4, pp. 62-66. (In Russ.).

54. Anisonyan K.G., Sadykhov G.B., Olyunina T.V., Goncharenko T.V., Leont'ev L.I. Pressure leaching of leucoxene concentrate using  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . *Russian Metallurgy (Metally)*. 2011, vol. 2011, no. 11, pp. 1030–1034.
55. Sadykhov G.B., Zablotskaya Yu.V., Anisonyan K.G., Kop'ev D.Yu., Olyunina T.V., Goncharenko T.V. Production of needle wollastonite by catalytic autoclave leaching of leucoxene concentrate with lime milk. *Perspektivnye materialy*. 2015, no. 1, pp. 65–72. (In Russ.).
56. Sadykhov G.B., Zablotskaya Yu.V., Anisonyan K. G., Olyunina T.V. Combined use of the leucoxene ores of the Yarega deposit with the formation of synthetic rutile and wollastonite and the recovery of rare and rare-earth elements. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2016, vol. 2016, no. 11, pp. 1005–1011.
57. Sadykhov G.B., Zablotskaya Yu.V., Anisonyan K.G., Kop'ev D.Yu., Olyunina T.V. Extraction of high-quality titanium raw materials from leucoxene concentrates of the Yarega deposit. *Russian Metallurgy (Metally)*. 2018, vol. 2018, no. 11, pp. 1015–1019.
58. Makeev A.B, Dudar V.A., Samarova G.S., Bykhovskii L.Z., Tiginov L.P. Pizhenskoe titanium deposit (Middle Timan): aspects of geological structure and exploration. *Rudnik budushchego*. 2012, no. 1, pp. 16–24. (In Russ.).
59. Makeev A.B. Typomorphic features of minerals of titanium ores of the Pizhenskoe deposit. *Mineralogiya*. 2016, no. 1, pp. 24–49. (In Russ.).
60. Ponaryadov A.V. Mineralogical and technological features of ilmenite-leucoxene ores of the Pizhenskoe deposit, Middle Timan. *Vestnik IG KOMI NTs UrO RAN*. 2017, no. 1, pp. 29–36. (In Russ.).
61. Morozov A.A., Sadykhov G.B., Olyunina T.V., Goncharenko T.V., Zelenova I.M. Physical and chemical bases of processing ilmenite–chromite–hematite concentrate. *Tekhnologiya metallov*. 2012, no. 11, pp. 3–7. (In Russ.).
- Funding.** The work was performed according to state assignment No. 075-00746-19-00.
- Information about the author:**
- G.B. Sadykhov**, Dr. Sci. (Eng.), Head of the Bardin Laboratory of Metallurgy of Complex Ores (sadykhov@imet.ac.ru)
- Received January 22, 2020  
Revised February 6, 2020  
Accepted March 3, 2020